



TITLE:

Structure Formation and Physical Properties of Aqueous Polymer Solutions and Hydrogels with Additives(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Furuya, Tsutomu

CITATION:

Furuya, Tsutomu. Structure Formation and Physical Properties of Aqueous Polymer Solutions and Hydrogels with Additives. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21464>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	古谷 勉
論文題目	Structure Formation and Physical Properties of Aqueous Polymer Solutions and Hydrogels with Additives (添加剤を含む高分子水溶液及びハイドロゲルの構造形成と物理的性質)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>高分子水溶液及び高分子ゲルはその汎用性、環境低負荷、及び生体適合性等の利点から工業的に重要な材料であり、新規機能性材料としても精力的に研究開発が行われている。添加剤によるこれらの高分子系の性能改善及び機能性付与に関する研究も盛んであり、高分子と添加剤間の相互作用により形成される構造と高分子材料の特性は密接に結びついている。したがって、高分子/添加剤混合系中における構造形成と物理的性質の変化に関する分子論的描像の理解は、これらの高分子材料の設計指針を与えると期待される。本論文は、界面活性剤や無機ナノ粒子等の添加剤を含む高分子水溶液及び高分子ゲルにおける構造と物理的性質の発現に至る分子機構の解明を目的として行った計算機シミュレーション及び統計熱力学的な理論解析による研究をまとめたものであり、以下に示す七つの章から構成されている。</p> <p>第1章は序論であり、第2章から第6章で取り上げる高分子/添加剤混合系に関して、これまでに行われてきた研究結果について概説し、本研究の位置付けと目的を述べている。また、第2章の理論計算で用いた会合性高分子溶液の多重架橋会合溶液理論及び第4章の理論を構築する際に参考とした物理ゲルの組み替え網目理論について紹介している</p> <p>第2章と第3章では会合性高分子溶液の相挙動とレオロジー的性質に及ぼす界面活性剤の添加効果に関するシミュレーション結果と理論解析について説明している。会合性高分子/界面活性剤混合系は特徴的なレオロジー的性質を示すことから、塗料、食品、化粧品等の広い応用分野で使用されており、その分子機構の理解は混合系の物性制御において重要である。</p> <p>第2章では、会合性高分子と界面活性剤による混合ミセル形成に着目し、会合性高分子溶液の熱可逆ゲル化、相分離挙動、臨界凝集濃度、及び形成されるネットワーク中の弾性有効鎖数に及ぼす界面活性剤の添加効果について系統的な計算を行い、会合性高分子溶液の貯蔵弾性率と相分離挙動の界面活性剤濃度依存性に関して実験結果と定性的に一致する結果を得ている。これにより、界面活性剤濃度が低い領域における会合性高分子溶液の貯蔵弾性率の増加及び相分離領域の拡大は、会合性高分子と界面活性剤による協同的な混合ミセル形成による架橋の促進によって起こり、界面活性剤濃度が高い領域における貯蔵弾性率の低下及び相分離領域の縮小が、混合ミセル中の界面活性剤比率の増加による架橋の崩壊で説明できることを示している。</p> <p>第3章では、両末端会合性高分子/片末端会合性高分子混合溶液中のミセルの形態変化が自己組織化及びレオロジー的性質に及ぼす影響についての研究が説明されている。混合溶液の濃度と組成を系統的に変化させて粗視化分子動力学シミュレーションを行い、物理ゲル相、球状ミセル充填相、及びひも状ミセル相が存在することを示し、会合基の中間散乱関数の緩和時間等の特性時間の組成及び濃度依存性が実験結果と定性的に一致することを示している。また、定常剪断粘度の剪断速度依存性を特性時間、会合性高分子の会合形態、及びミセル構造の観点から解析し、シアシニング現象が主にミセルの配置構造の変化によって発生することを示している。さらに、両末端会合</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	古谷 勉
<p>性高分子はミセル間架橋によって定常剪断粘度を増大させ、会合形態が変化することによってシアシニング挙動に影響を及ぼすことを明らかにしている。</p> <p>第4章と第5章では高分子ゲルの力学的性質に及ぼすナノ粒子添加の影響に関するシミュレーション結果と理論解析について説明している。高分子ゲルはその伸張性や生体適合性等の利点から生化学材料や機能性材料として用いられており、ナノ粒子添加による高分子ゲルの機械強度向上が報告されている。したがって、高分子ゲルとナノ粒子間の相互作用に関する分子機構の理解は高強度な高分子ゲルの開発にとって重要である。</p> <p>第4章では、高分子ゲルに物理架橋粒子を添加した際の力学特性に関する研究について述べている。高分子ネットワークへの物理架橋粒子吸着による部分鎖の形態変化を考慮した理論による解析とシミュレーションを用いて、物理架橋粒子添加による高分子ゲルの強靱化を示している。また、粒子の吸着寿命より速い伸長速度の一軸伸長下では、初期状態の吸着形態が維持されるため、高い応力を示すのに対して、粒子の吸着寿命より遅い伸長速度では、吸着形態が変化して架橋構造の再構築されることによって応力が緩和されることを明らかにしている。この結果は、近年実験的研究が精力的に行われている高分子ゲルの強靱化に関する分子論的描像を与えるものである。</p> <p>第5章では、高分子とクレイから構成されるナノコンポジットゲルにおける構造形成と力学特性に関するシミュレーション結果について説明している。高分子のクレイ表面への吸着による架橋構造形成によりナノコンポジットゲルは高い弾性率を示し、大変形下での高分子のクレイからの脱離を伴う高密度な架橋構造から低密度な架橋構造への変化によって破断伸度が向上することを明らかにしている。ナノコンポジットゲルの力学特性に及ぼす組成及び高分子の分子量の影響に関する計算より、機械強度向上のための最適組成の存在と分子量増加による破断伸度向上を示している。また、一軸伸長下における高分子とクレイの配向挙動の解析により、伸長によりクレイを架橋した高分子鎖はクレイと同時に配向し、その後でクレイ間の架橋に関与していない高分子鎖の配向が起こることを明らかにしている。これらの結果は実験結果と定性的に一致しており、非常に高い機械強度を有するナノコンポジットゲルの高強度化機構を明らかにするものである。</p> <p>第6章では、近年、機能性材料に用いられているシクロデキストリンと高分子からなる包接錯体であるポリロタキサンの形成機構に関するシミュレーション結果と理論解析について説明している。このような包接錯体を用いたスライドラリングゲル等の機能性材料の物性は包接錯体の被覆率に依存するため、包接錯体形成機構の理解は物性改良の基礎となると考えられる。シクロデキストリン間の水素結合による凝集体形成によって、あるシクロデキストリン濃度から包接錯体の被覆率は急激に増加し、高被覆率の包接錯体が形成されることを明らかにしている。被覆率増加に伴い、高分子上でのシクロデキストリンの一次元凝集体が成長すること及び高分子鎖が伸長されることも示している。これらの結果は報告されている実験結果と一致する。さらに、外力による高分子鎖の伸長によって、包接錯体形成が促進される可能性についても報告している。</p> <p>第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、界面活性剤や無機ナノ粒子等の添加剤を含む高分子水溶液及び高分子ゲルの構造と物理的性質の発現に至る分子機構の解明を目的とする研究の成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 会合性高分子溶液の相挙動及び凝集体構造に及ぼす界面活性剤の添加効果に関して、シミュレーション及び多重架橋会合溶液理論を用いて研究し、実験的に報告されている貯蔵弾性率等の物理的性質の界面活性剤濃度に対する非単調な変化が、界面活性剤の低濃度領域における会合性高分子と界面活性剤の混合ミセル形成による架橋の促進と、高濃度領域における混合ミセル中の界面活性剤比率増加による架橋の崩壊によって起こることを明らかにした。
2. 両末端会合性高分子/片末端会合性高分子混合溶液に関するシミュレーションより、実験的研究において観測されている物理ゲルの複数の緩和時間の分子論的起源を解明し、定常剪断粘度の剪断速度依存性とそれらの緩和時間の関係を明らかにした。両末端会合性高分子はミセル間架橋によって定常剪断粘度を増大させ、会合形態の変化によってシアシニング挙動に影響を及ぼすことを明らかにした。
3. 高分子ネットワークへの物理架橋粒子吸着による部分鎖の形態変化を考慮した理論による解析とシミュレーションを用いて、高分子ゲルの力学特性に及ぼす物理架橋粒子の添加効果について検討し、物理架橋粒子添加による高分子ゲルの高強度化を示した。また、一軸伸長下での力学特性の伸長速度依存性についても検討し、粒子の吸着寿命より遅い伸長速度では、吸着形態変化を伴う架橋構造の再構築によって応力が緩和されることを明らかにした。
4. クレイと高分子から構成されるナノコンポジットゲルのネットワーク構造と力学特性をシミュレーションにより解析し、高分子のクレイへの吸着による架橋構造形成と大変形下での高分子のクレイからの脱離を伴う架橋構造の変化によってナノコンポジットゲルの高強度化が発現していることを明らかにした。
5. シクロデキストリンと高分子から形成される包接錯体形成に関して、高分子に沿って隣り合うシクロデキストリン間の水素結合を考慮した理論による解析とシミュレーションを用いた研究により、水素結合によるシクロデキストリン凝集体が生成され、高被覆率の包接錯体が形成されることを明らかにした。

以上、本論文は、添加剤を含む高分子水溶液及び高分子ゲルの構造形成と物理的性質に関して、多くの示唆を与えるものとして、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年12月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 年 月 日以降